

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-306661

(P2003-306661A)

(43) 公開日 平成15年10月31日 (2003. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	R 4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	L 4 F 2 0 2
27/32		27/32	C 4 J 1 2 8
C 0 8 F 4/642		C 0 8 F 4/642	
10/00	5 1 0	10/00	5 1 0
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-96812 (P2002-96812)
 (22) 出願日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-33783 (P2002-33783)
 (32) 優先日 平成14年2月12日 (2002. 2. 12)
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
 (72) 発明者 関 基弘
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
 式会社内
 (72) 発明者 能澤 晃太郎
 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
 式会社内
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス (外3
 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 離型剤

(57) 【要約】

【課題】 シリコーン系発ガス成分を含まず、粘着剤に対して良好な離型性を示し、しかも粘着面へ移行しない非シリコーン系離型剤を提供すること。

【解決手段】 離型剤を、25℃における有機溶媒に対する溶解度が0.5以上であり、180℃におけるメルトフローインデックスが50g/10分以下であり、23℃における弾性率が8.0×10⁸Pa以下であり、分子量が10,000以下である成分の含有量が15重量%以下であるポリオレフィン系エラストマーにより構成すること。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系エラストマーを含む離型剤であって、該ポリオレフィン系エラストマーが以下の条件(1)～(4)を満たすことを特徴とする離型剤。

(1) 25℃における有機溶媒に対する溶解度が0.5以上である。

(2) 180℃におけるメルトフローインデックスが50g/10分以下である。

(3) 23℃における弾性率が 8.0×10^8 Pa以下である。

(4) 分子量が10,000以下である成分の含有量が15重量%以下である。

【請求項2】 ポリオレフィン系エラストマーが官能基を有する請求項1に記載の離型剤。

【請求項3】 ポリオレフィン系エラストマーがメタロセン触媒によって得られた重合体である請求項1または2に記載の離型剤。

【請求項4】 ポリオレフィン系エラストマーが環状オレフィンの開環重合によって得られた重合体である請求項1～3のいずれか1項に記載の離型剤。

【請求項5】 架橋剤を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の離型剤。

【請求項6】 架橋剤が有機過酸化物である請求項5に記載の離型剤。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか1項に記載の離型剤を基材の表面に塗布し、乾燥させることにより、少なくとも片面に離型層を有する離型フィルムを製造する方法。

【請求項8】 樹脂フィルムの少なくとも片面に、請求項1～6のいずれか1項に記載の離型剤からなる離型層を有する離型フィルム。

【請求項9】 離型層の厚みが2μm以下である請求項8に記載の離型フィルム。

【請求項10】 樹脂フィルムが熱可塑性ポリエステルフィルムである請求項8または9に記載の離型フィルム。

【請求項11】 半導体の製造工程に用いられる請求項8～10のいずれか1項に記載の離型フィルム。

【請求項12】 セラミックグリーンシートの製造工程に用いられる請求項8～10のいずれか1項に記載の離型フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、離型剤と離型フィルムに関する。特に、シリコン系発ガス成分を含まず、電子部品の製造工程などで好適に使用される非シリコン系離型剤とそれを用いた離型フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】離型フィルムは粘着面あるいは接着面を

保護するものとして広く使用されている。従来から知られている離型剤は、シリコン系離型剤と非シリコン系離型剤とに大別される。シリコン系離型剤を離型層として設けた離型フィルムを用いると、剥離性は非常に良い。しかしながら、電子機器や電気機器分野にシリコン系離型剤を用いると、離型剤より発生する微量のシロキサン系ガスにより腐食や接点トラブル等の故障が生じることがあり、問題である。

【0003】非シリコン系離型剤は、シリコン系発ガス成分を含まず、特別な触媒の併用や熱処理などの操作を必要としないうえ、塗布後乾燥するだけで離型性が得られポットライフも長いなどのメリットがある。しかしながら、シリコン系離型剤に比べて大きな剥離力を要したり、処理剤が粘着面へ移行するなどの問題があり、必ずしも満足できるものではない。

【0004】上記の様な用途に適した離型剤として、フッ化物などのハロゲン化合物により表面エネルギーを低減した離型剤が提案されている。例えば、特開昭55-165925号、特開平1-198349号、特開平4-246532号、特開平4-270649号、特開平4-290746号、特開2001-129940号、特開2001-138338号、特開2000-263714号、特開2001-129940号などの各公報に記載される離型剤が挙げられる。しかしながら、これらの離型剤は、大部分が現行のシリコン系離型剤に比べて大きな剥離力を要する。また、廃棄物処理における環境負荷軽減のために昨今では脱ハロゲン化が求められているが、このような時代の趨勢にこれらの離型剤は必ずしも従うものではない。

【0005】こうした課題を解決するために、非シリコン系離型剤では、長鎖アルキル基含有ポリマーであるポリビニルカルバメート(PVAと $C_{12}H_{25}NCO$ 反応物)、ポリエチレンイミンと $C_{12}H_{25}NCO$ との反応物を用いること等が提案されている。しかしながら、これらの離型剤をグリーンシート等の一部の用途に供すると「はじき」を生じたり、シリコン並みの低い剥離力で剥離することができないという問題が生じる。

【0006】また、特開2001-131505号公報には、パーフルオロアルキルビニルを主たる成分とした共重合体を塗布してなる離型フィルムが提案されている。この剥離フィルムは、優れた剥離性を示すが、共重合体が一般有機溶剤に不溶でFRシンナーのような特殊で高価な溶媒にしか溶解しないため用途が大幅に制限されている。

【0007】また、特開平7-137218号公報に記載されるように、アルキド樹脂とメラミン樹脂にフェニル基置換アルキル基を有するジメチルポリシロキサンを加えた離型剤も開発されている。しかし、グリーンシートに適用した場合は、ジメチルポリシロキサンの一部がグリーンシート側に移行してしまう懸念がある。

【0008】さらに、特開2001-138338号公報には、樹脂フィルム上にフッ素系樹脂を積層してなる離型フィルムが記載されている。しかし、離型層の膜厚が数 μm を超えてしまい、製造コストや表面凹凸精度がシリコン系離型フィルムに劣る点に問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来から知られている離型剤や離型フィルムは必ずしも満足が行くものではない。本発明は上記事情に鑑みなされたもので、シリコン系発ガス成分を含まず、種々の粘着剤に対して良好な離型性を示し、しかも粘着面へ移行しない非シリコン系離型剤を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の条件を満たすポリオレフィン系エラストマーを用いれば優れた離型剤を提供しうることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、ポリオレフィン系エラストマーを含む離型剤であって、該ポリオレフィン系エラストマーが以下の条件(1)～(4)を満たすことを特徴とする離型剤を提供する。

(1) 25℃における有機溶媒に対する溶解度が0.5以上である。

(2) 180℃におけるメルトフローインデックスが50g/10分以下である。

(3) 23℃における弾性率が $8.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下である。

(4) 分子量が10,000以下である成分の含有量が15重量%以下である。

【0011】本発明の離型剤には、官能基を有しているポリオレフィン系エラストマー、メタロセン触媒によって得られたポリオレフィン系エラストマー、環状オレフィンの開環重合によって得られたポリオレフィン系エラストマーを好ましく用いることができる。また、本発明の離型剤は、有機過酸化化物などの架橋剤を含むことが好ましい。

【0012】本発明は、上記の離型剤を基材の表面に塗布し、乾燥させることにより、少なくとも片面に離型層を有する離型フィルムを製造する方法も提供する。

【0013】また本発明は、樹脂フィルムの少なくとも片面に、上記の離型剤からなる離型層を有する離型フィルムも提供する。樹脂フィルムは熱可塑性ポリエステルフィルムであることが好ましく、離型層の厚みは2 μm 以下であることが好ましい。本発明の離型フィルムは、半導体やセラミックグリーンシートの製造工程に好ましく用いられる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の離型剤および離型フィルムについて詳細に説明する。なお、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

【0015】本発明の離型剤に用いられるポリオレフィン系エラストマーは、25℃における有機溶剤に対する溶解度が0.5以上であり、180℃におけるメルトフローインデックスが50g/10分以下であり、23℃における弾性率が $8.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下であり、且つ、分子量が10,000以下の成分の含有量が15重量%以下であれば、いかなるオレフィン系エラストマーを用いてもよい。本発明の離型剤には、この条件を満たす複数のオレフィン系エラストマーを混合して用いてもよい。

【0016】本発明で用いられるポリオレフィン系エラストマーは、25℃における有機溶媒に対する溶解度が0.5以上である。ここでいう溶解度とは、有機溶媒100gに溶解しうるポリオレフィン系エラストマーの最大グラム数をいう。25℃における有機溶媒に対する溶解度が0.5未満であるポリオレフィン系エラストマーは、塗膜形成に際して多量の溶媒を必要とするため好ましくない。25℃における有機溶媒に対する溶解度は、5以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましい。

【0017】ポリオレフィン系エラストマーの23℃における弾性率は、 $8.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以下であることが好ましい。弾性率が $8.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ より高いと、塗膜の弾性率が高すぎて剥離力を十分に低くすることができない。ポリオレフィン系エラストマーの弾性率は、 10^8 Pa 以下であることが好ましく、 10^7 Pa 以下であることがより好ましい。

【0018】ポリオレフィン系エラストマーの180℃におけるメルトフローインデックス(MRI)は、50g/10分以下である。MRIとはオレフィン系エラストマーの平均分子量を意味し、MRIが大きなものほど平均分子量は小さい。MFRが50g/10分を超えると、離型層を形成したときに十分な膜強度が得られないため好ましくない。好ましいMFRは10g/10分以下であり、より好ましいMFRは5g/10分以下である。

【0019】本発明で用いられるポリオレフィン系エラストマーは、分子量が10,000以下の低分子量成分の含有量が15重量%以下でなければならない。低分子量成分の含有量が15重量%を超えると、離型フィルムとしたときに低分子量成分がべたつきの原因となって剥離力を過度に増大させてしまう。低分子量成分の含有量は9重量%以下であることが好ましく、7重量%以下が特に好ましい。

【0020】本発明で用いることのできるオレフィン系エラストマーとしては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等の α オレフィンの単独重合体および共重合体が挙げられる。また、エチリデンノルボルネン、ノルボルネン等とエチレン等の α オレフィンとの共重合体等も挙げられる。さらに、ポリイソブレンに

代表されるリビング重合で得られたジェンゴム、およびそれらを水素添加して得られたポリマー、環状オレフィンの開環重合によって得られたエラストマー等の炭化水素系エラストマーも用いられる。環状オレフィンの開環重合によって得られたオレフィン系重合体としては、シクロペンテン、シクロオクテン、ノルボルネン等の脂環式オレフィンの開環重合体を挙げることができる。

【0021】本発明で用いるポリオレフィン系エラストマーの製造方法は特に限定されないが、メタロセン触媒によって重合して得られたポリオレフィン系エラストマーを用いることが好ましい。メタロセン触媒を用いて重合すれば、分子量分布が狭くて低分子量成分が少ないポリオレフィン系エラストマーを得ることができる。また、メタロセン触媒を用いれば、均一な共重合が可能であり、モノマー含有量が平均組成と著しく離れた低分子量成分の生成を抑制することができる。このため、得られた塗膜のべた付きを抑えることができるうえ、塗膜へ耐薬品性を付与する為に架橋する際に効率的なゲル化が可能であり、耐薬品性、耐熱性、塗膜強度の高い離型剤が得られる。

【0022】メタロセン触媒の具体例としては、*rac*-イソプロピリデンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロライド、*rac*-ジメチルシリルビス-1-(2-メチルインデニル)ジルコニウムジクロライド、*rac*-ジメチルシリルビス-1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド、*rac*-ジメチルシリルビス-1-(2-メチル-4,5-ベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン-9-フルオレニルシクロペンタジエニルジルコニウムジクロライドなどを挙げることができる。

【0023】本発明では、結晶性を有しないポリオレフィン系エラストマーを用いることが好ましい。結晶性を有するポリオレフィン系エラストマーは、結晶化によって塗液の保存性が損なわれるうえ、フィルム表面に塗布した際に塗膜の弾性率が高くなるため剥離性が低下してしまう傾向がある。本発明の条件を満たすポリオレフィン系エラストマーを得るために、 α オレフィン重合体の立体規則性を適度に制御して結晶化度を調節する方法や、共重合を行って結晶化度とガラス転移温度を制御する方法、あるいはブレンド等によって弾性率を調整する方法等を用いることができる。また、ポリオレフィン系エラストマーを構成するモノマー組成を変化させることによって、結晶性、 T_g を変化させて剥離力を調節することが可能である。

【0024】本発明では、以上のポリオレフィン系エラストマーを直接離型剤として用いることができる。また、以下に示すように、官能基を有する変性ポリオレフィン系エラストマーを用いて架橋することにより、離型剤の粘着面への移行を十分に抑制することもできるとともに、耐薬品性、低い加熱剥離力等の優れた性能が実現

できる。

【0025】変性ポリオレフィン系エラストマーは、上記のポリオレフィン系エラストマーに官能基を導入した構造を有する。変性ポリオレフィン系エラストマーは単独で用いてもよいし、上記のポリオレフィン系エラストマーと混合して用いてもよい。ここでいう官能基としては、例えば、エポキシ基、無水コハク酸基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミン基、イソシアネート基、ヒドロキシフェニル基等の反応性を有する官能基や、ビニル基、イソプロベニル基等、(メタ)アクリレート基、アリル基等の不飽和結合を有する基が挙げられる。変性ポリオレフィン系エラストマーは、オレフィン系エラストマーに官能基を有する反応性モノマーを付加させる方法や、エラストマーを重合する過程で官能基を有する化合物と共重合する方法により得ることができる。

【0026】官能基を用いた架橋を行う際には、ポリオレフィン系エラストマー中に含まれる官能基量は5mol%以下であることが好ましく、2mol%以下であることがより好ましい。官能基量が5mol%より多いとポリオレフィンが元来有する剥離し易さが損なわれることがある。

【0027】本発明の離型剤は、架橋剤を含有してもよい。本発明では、官能基を有する架橋剤や有機過酸化物を用いることが好ましい。官能基を有する架橋剤には、官能基を有する変性ポリオレフィンと反応可能な官能基を少なくとも分子内に2個以上有する化合物が含まれる。当該化合物は、低分子化合物であってもよいし、ポリオレフィン系エラストマーであってもよい。このような官能基を有する架橋剤は、官能基を有するエラストマーを架橋する際に添加してもよい。架橋剤の添加量は、エラストマーの官能基と該官能基と反応する架橋剤の官能基との比が0.1~1.0となるように調整することが好ましい。この範囲を外れる量比で反応させると、未反応官能基が多く残って剥離力の増大を招くことがある。

【0028】また、有機過酸化物としては、ケトンパーオキシド、ハイドロパーオキシド、ジアシルパーオキシド等の一般に知られるパーオキシドを広く用いることができる。パーオキシドを用いて架橋を行う際には、反応性二重結合若しくはエチレンを含むポリオレフィン系エラストマーを用いることが望ましい。パーオキシドの添加量は、ポリオレフィン系エラストマー100重量部に対して0.01~3重量部であることが好ましい。

【0029】本発明の離型剤は、溶媒に溶解した後に基材表面に塗布し、乾燥させることによって基材上に離型層として形成することができる。使用する溶媒は有機溶媒であることが好ましく、乾燥工程の効率を考慮すると沸点が20~170℃である有機溶媒を用いることが好ましい。具体的には、トルエン、キシレン、メチルエチ

ルケトン、酢酸ビニル、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、THF等の単独若しくは混合溶剤が挙げられる。

【0030】本発明で用いる基材は、剥離フィルムとしての剛性強度があればいかなる材質のものであってもよい。一般に、樹脂等のフィルムを使用することができ、コロナ処理、プラズマ処理、フレイムプラズマ処理等が施されたものであってもよい。具体的にはポリエチレンやポリプロピレン等の延伸物、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂の延伸物、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、セロファン等のフィルムや、それらのシートが挙げられる。好ましいのは、熱可塑性ポリエステルフィルムである。

【0031】これらの基材に塗工する方法としては、ダイレクトグラビアコーター、バーコーター、エアナイフコーター等の公知の方法を採用することができる。また、上記離型剤を塗布した後の乾燥条件には特に制限はないが、通常は室温から基材の融点またはガラス転移温度までの範囲内で行う。好ましくは室温～100℃にて数十秒～数十分程度の時間で乾燥させる。架橋を行う際には、架橋反応を十分進行させることが望ましく、架橋反応に寄与する官能基種や量を適宜調整して反応させることが好ましい。

【0032】離型層の膜厚（乾燥後の基材フィルムの重量増分をもとに、離型剤の比重を1.0g/mlとして計算された値）は、通常0.01～2μm、好ましくは0.1～2μmである。0.1μm未満では基材の影響で剥離力が高くなり、2μmを超えると塗膜がフィルムから剥がれ易くなる傾向がある。

【0033】本発明の離型フィルムは、様々な用途に使用することができ、粘着面に使用することもできる。特に本発明の離型フィルムは、半導体やセラミックグリーンシートの製造工程に好ましく用いられる。本発明の離型フィルムを適用する粘着面の種類は特に制限されない。例えば、アクリル系粘着剤、ゴム系粘着剤、ポリウレタン系粘着剤等の種々の粘着剤からなる粘着面に適用することが可能である。

【0034】例えば、本発明の離型フィルムは、半導体集積回路（IC）等に用いられるシリコンウエハ等を加工する際に使用する表面保護用粘着シートやダイシング用粘着シート等の粘着シート用離型フィルムとして使用することができる。また、本発明の離型フィルムは、半導体樹脂封止用離型フィルムとして用いることもできる。すなわち、半導体チップの被封止面と金型との間に本発明の離型フィルムを介在させて用いることもできる。

【0035】セラミックグリーンシートを製造する場合には、本発明の離型フィルムの離型層上に、セラミックスラリーを塗工することができる。このようにして本発

明の離型フィルム上に形成されたグリーンシートには、例えばパラジウム、銀、ニッケル等からなる電極をスクリーン印刷等で設けることができる。また、このような加工を施した後に、セラミックグリーンシート上に再びセラミックスラリーを塗工して電極を設ける工程を繰り返して多層構造を形成することもできる。これらの工程を適宜行った後、グリーンシートから離型フィルムを剥離し、適宜積層、切断してチップとした後、焼成、加工することにより、コンデンサー、積層インダクタ素子、圧電部品、サーミスタ、バリスタ等のセラミック電子部品を得ることができる。

【0036】

【実施例】以下に実施例、比較例、試験例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。また、以下に記載される膜厚は、離型剤を塗布して乾燥する前と後の重量変化をもとに、比重を1.0g/mlとして計算することにより求めた値である。

【0037】[実施例1]メタロセン触媒（ジメチルシリレンビスシクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリドと助触媒としてメチルアルモキシサン）を用いてエチレン（50重量%）とプロピレン（50重量%）を重合することにより得られたエチレンプロピレン共重合体を、トルエンに添加して加熱することにより均一な2%溶液とし、これを離型剤とした。厚さが25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材フィルムとし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.3μmになるように塗布し、100℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0038】[実施例2]メタロセン触媒（ジメチルシリレンビスシクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリドと助触媒としてメチルアルモキシサン）を用いてエチレン（73重量%）とプロピレン（27重量%）を重合することにより得られたエチレンプロピレン共重合体100重量部を、トルエンに添加して加熱することにより均一な2%溶液とした。この溶液に、m-トルオイルベンゾイルパーオキサイド（日本油脂社製パーオサイドナイバーBMT）を固形分が1重量部となるように添加して離型剤とした。厚さが25μmのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材フィルムとし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.2μmになるように塗布し、140℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0039】[実施例3]エチレン/プロピレン/エチリデンノルボルネン（70/29/1重量%）をテトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシリレン-ブチルアミド チタニウムジクロリドとメチルアルモキシサン

を用いて共重合させることにより、三元共重合体を得た。この三元共重合体をトルエンに添加して加熱することにより均一な2%溶液とし、これを離型剤とした。厚さが25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.8 μ mになるように塗布し、100℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0040】[実施例4] 実施例3に用いたエチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体100重量部をトルエンに添加して加熱後、冷却して均一な2%溶液を得た。これにm-トルオイルベンゾイルパーオキサイド（日本油脂社製パーオサイドナイバーBMT）を固形分で0.5重量部となるように添加して離型剤とした。厚さが25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.3 μ mになるように塗布し、140℃で3分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0041】[実施例5] エチレン（75重量%）とヘキセン（25重量%）をメタロセン触媒を用いて重合して得られたエチレンヘキセン共重合体（日本ポリケム社製カーネルKS340）をトルエンに添加して加熱溶解後、冷却して均一な2%溶液を得て、これを離型剤とした。厚さが25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.2 μ mになるように塗布し、140℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0042】[実施例6] ジメチルシリレンビス（2-メチルー4,5-ベンゾインデニル）ジルコニウムジクロリドを触媒とし、メチルイソブチルアルモキサンを助触媒として用いて重合したエチレンプロピレン共重合体に0.8mol%のグリシジルメタアクリレート راジカル付加して共重合体を得た。この重合体100重量部をトルエンに添加して加熱した後、冷却して均一な2%溶液を得た。この溶液にヘキサメチレンジアミンを0.6重量部添加して離型剤とした。厚さが25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.3 μ mになるように塗布し、140℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0043】[実施例7]（第3級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルー η^5 -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロライドを触媒とし、メチルイソブチルアルモキサンを助触媒として用いて、n-1-ヘキサデケンとn-1-オクタデケンの混合物（三菱化学（株）製ダイアレン168）20重量%をエチレン80重量%と共重合して得られたポリマー100重量部に、テトラキス（メチレン-3-（3',5'-ジ-*t*-ブチル-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン（Chiba社製イルガノックス1010）を0.01部となるように添加してトルエンに溶かし、離型剤とした。厚さ

が25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.3 μ mになるように塗布し、140℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0044】[実施例8] シクロオクテンをタングステンヘキサクロリドを用いて重合し、得られたポリシクロオクテンをペンタンを用いて洗浄後、キシレンに溶かし離型剤とした。厚さが50 μ mのポリプロピレンフィルムを基材とし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.3 μ mになるように塗布し、140℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0045】[実施例9] 実施例5で得られたエチレンヘキセン共重合体をトルエンに添加し加熱して均一な2%溶液を得て、これを離型剤とした。厚さが25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材フィルムとし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが20 μ mになるように数回塗布し、110℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0046】[実施例10] メタロセン触媒（ジメチルシリレンビスシクロペンタジエニル ジルコニウムジクロリドと助触媒としてメチルアルモキサン）を用いてエチレン（75重量%）とプロピレン（25重量%）を重合することにより得られたエチレンプロピレン共重合体を、トルエンに添加して過熱することにより均一な2%溶液とし、これを離型剤とした。厚さが25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材フィルムとし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.2 μ mになるように塗布し、120℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0047】[実施例11] 実施例10で得られたエチレンプロピレン共重合体100重量部を、トルエンに添加して過熱することにより均一な2%溶液とした。この溶液に、m-トルオイルベンゾイルパーオキサイド（日本油脂社製パーオサイドナイバーBMT）を固形分が1重量部となるように添加して離型剤とした。厚さが25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材フィルムとし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.2 μ mになるように塗布し、140℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0048】[実施例12] 実施例2で用いたエチレンプロピレン共重合体に1.0mol%のヒドロキシエチルメタアクリレート راジカル付加して共重合体を得た。この共重合体70重量部と実施例5で用いたエチレンヘキセン共重合体30重量部をトルエンに添加して加熱した後、冷却して均一な2%溶液を得た。この溶液に脂肪族3官能イソシアネート・トリオール付加体（三菱化学（株）社製、マイテックス718A）をポリマーに対して1.0重量部となる様に添加して離型剤とした。厚さが25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材フィルムとし、このフィルムの片面に、上記

の離型剤を乾燥後の厚さが0.2 μm になるように塗布し、140℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0049】〔比較例1〕チグラナータ触媒を用いてエチレン(10重量%)とプロピレン(90重量%)の共重合を行い共重合体を得た。共重合体を130℃のトルエンに溶解して均一溶液とした後、室温まで冷却し不溶分を濾過し透明な均一溶液を得た。さらにトルエンを加えて0.5%溶液として、これを離型剤とした。厚さが25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを基

材フィルムとし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.3 μm になるように塗布し、120℃で1分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0050】〔比較例2〕ジエトキシクロロバナジウムオキシド触媒とエチルアルミニウムセスキクロリドを用いてエチレン(50重量%)とプロピレン(50重量%)の共重合を行い、共重合体を得た。この共重合体を130℃のトルエンに溶解し均一溶液とした後、室温まで冷却して不溶分を濾過し透明な均一溶液を得た。さらにトルエンを加えて2%溶液として、これを離型剤とし

た。厚さが25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを基材フィルムとし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.3 μm になるように塗布し、120℃で1分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0051】〔比較例3〕メタロセン触媒(イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)インデニルハフニウムジクロリド)とメチルアルモキサンを用いてMacromolecules 1995, 28, 3771-3778記載の方法でプロピレンの単独重合を行い、立体規則性を制御した重合体を得た。重合体を130℃のトルエンに溶解して均一な2%溶液とした後、室温まで冷却し不溶分を濾過して離型剤とした。厚さが25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを基材フィルムとし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.3 μm になるように塗布し、120℃で1分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0052】〔比較例4〕エチレン/プロピレン/エチリデンノルボルネン(70/25/5重量%)をテトラ

10

20

30

40

50

たアタクチックポリプロピレンをトルエンに添加して加熱し、均一な2%溶液を得て、これを離型剤とした。厚さが25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムを基材フィルムとし、このフィルムの片面に、上記の離型剤を乾燥後の厚さが0.3 μm になるように塗布し、120℃で2分間乾燥することにより離型フィルムを得た。

【0054】〔試験例1〕上記実施例1~12および比較例1~5において用いた各オレフィン系エラストマーについて、以下の測定を行った。結果は表1に示すとおりであった。

【0055】1) 低分子量成分の比率測定

分子量分布の測定は、Waters社製のGPC(model-150C)を用い、カラムとして昭和電工社製(AD80MS)を3本使用して行った。オレフィン系エラストマーは、オルトジクロロベンゼンに2mg/mlで溶解して測定した。測定温度は140℃とした。得られたGPC曲線に基づいて、10,000以下の分子量を有する成分の積分値が、全分子量分布全体の成分の積分値に占める割合を重量%で求めた。

【0056】2) メルトフローインデックス(MFI)の測定

タカラ社製メルトインデクサーを用いて、JIS-K6758(180℃, 2.16kg荷重)に準じてオレフィン系エラストマーのMFIを測定した。

【0057】3) 弾性率の測定

オレフィン系エラストマーを200℃に加熱したプレス成器を用いて厚さ2mm長さ75mm幅15mmの試験片とした。レオメトリクス社製RMS800を用いて、23℃における試験片の曲げ弾性率を測定した。このとき、歪み1%とし、歪み速度は1Hzとした。

【0058】〔試験例2〕上記実施例1~12および比較例1~5において得られた各離型フィルムについて、以下の試験を行った。結果は表1に示すとおりであった。

【0059】1) 剥離力の測定

基材フィルムの離型層塗設面にポリエステル粘着テープ(日東電工社製、ニッター31B)を貼合わせ、2kgの圧着ローラーで圧着して20時間放置した後、離型層と粘着テープとの剥離力を引張り試験機にて測定した。

【0060】2) ベたつきの評価

離型剤の塗膜面を指先で触った際の感覚を示した。○は指先が滑らかにすべることを示し、×は指先のすべりが悪いことを示す。

【0061】3) 残留接着率の測定

ポリエステル粘着テープ(日東電工社製、ニッター31B)をJIS-G4305に規定する冷間圧延ステンレス板(SUS304)に貼付けた後の剥離力を測定し、これを基礎接着力(f0)とした。また前記ポリエステル粘着テープをサンプルフィルムの離型層塗設面に2k

gの圧着ローラーで圧着し、30秒間放置した後、粘着テープを剥がした。そして剥がした粘着テープを上記のステンレス板に貼り、該貼合部の剥離力を測定し、これを残留接着力(f)とした。得られた基礎接着力(f0)と残留接着力(f)より下記式を用いて残留接着率を求めた。

*

*【0062】

【数1】

残留接着率(%) = (f/f0) × 100

【0063】

【表1】

離型フィルム															
離型剤															
オレフィン系エラストマー															
実施例	組成	1万以下の低分子成分含有率 (%)	MFI	弾性率 (Pa)	硬度 (%)	架橋剤		溶媒	乾燥温度 (°C)	乾燥時間 (分)	膜厚 (μm)	基材	評価		
						強度	添加割合 (部)						剥離力 (mN/cm)	残膜発生率 (%)	
実施例1	エチレンプロピレンランダム共重合体	10.5	0.1	2.20×10 ⁸	2	—	—	トルエン	100	2	0.3	PET	80	○	85
実施例2	エチレンプロピレンランダム共重合体	10.0	0.1	2.40×10 ⁷	2	ナハ-BMT	1.00	トルエン	140	2	0.2	PET	88	○	85
実施例3	エチレンプロピレンエチリデンノルボルン共重合体	10.0	0.1	8.00×10 ⁸	2	—	—	トルエン	100	2	0.8	PET	60	○	80
実施例4	エチレンプロピレンエチリデンノルボルン共重合体	10.0	0.1	8.00×10 ⁸	2	ナハ-BMT	0.50	トルエン	140	3	0.3	PET	65	○	90
実施例5	エチレンヘキセン共重合体	8.0	4.0	5.00×10 ⁷	2	—	—	トルエン	140	2	0.2	PET	90	○	90
実施例6	エチレンヘキセンポリオレフィン	9.0	6.0	7.00×10 ⁸	2	ヘキサメチレンセファレン	0.60	トルエン	140	2	0.2	PET	99	○	90
実施例7	C ₆₀ を共重合したポリオレフィン	12.0	2.0	1.90×10 ⁸	2	4-tert-ブチルフェノール	0.01	トルエン	140	2	0.3	PET	75	○	98
実施例8	超導ポリオレフィンエラストマー	10.0	1.0	5.00×10 ⁷	2	—	—	キシレン	140	2	0.3	PP	90	○	90
実施例9	エチレンヘキセンランダム共重合体	8.0	0.1	5.00×10 ⁷	2	—	—	トルエン	110	2	20.0	PET	600	×	40
実施例10	エチレンプロピレン共重合体	5.0	4.0	9.00×10 ⁸	2	—	—	トルエン	100	2	0.2	PET	30	○	85
実施例11	エチレンプロピレン共重合体	5.0	4.0	9.00×10 ⁸	2	ナハ-BMT	1.00	トルエン	140	2	0.2	PET	50	○	89
実施例12	ビロキシニルポリオレフィン	9.4	0.5	3.00×10 ⁸	2	多官能性シラン	1.00	トルエン	140	2	0.2	PET	45	○	88
比較例1	エチレンプロピレンランダム共重合体	10.0	0.1	1.20×10 ⁸	2	—	—	トルエン	120	1	0.3	PET	2000	○	85
比較例2	エチレンプロピレンランダム共重合体	16.0	120.0	8.00×10 ⁸	2	—	—	トルエン	120	2	0.3	PET	700	×	50
比較例3	ポリプロピレン	12.0	5.0	1.20×10 ⁸	2	—	—	トルエン	120	1	0.3	PET	700	○	85
比較例4	エチレンプロピレンエチリデンノルボルン共重合体	15.5	20.0	8.00×10 ⁸	2	—	—	トルエン	80	1	0.2	PET	500	×	10
比較例5	ブタジエンポリプロピレン共重合体	20.0	5.2	2.00×10 ⁸	2	—	—	トルエン	120	2	0.3	PET	120	×	60

【0064】表1から明らかなように、本発明の離型剤を用いて作成した離型フィルムは、いずれも実用上好ましい剥離力を示す(実施例1～12)。また、これらの離型フィルムは、再接着力が強く、処理剤成分の粘着剤への移行もない。さらに、オレフィン系エラストマーの弾性率を下げれば剥離力が低下する傾向にあり、剥離力のコントロールが可能なのもわかる(実施例1～1

2)。一方、本発明の条件を満たさない離型剤を用いて作成した離型フィルムは、剥離力が高すぎて(比較例1～5)、べたつきを有し(比較例2, 4, 5)、実用に適さないものであった。

【0065】

【発明の効果】本発明の離型剤は、粘着剤に対して良好な離型性を示し、基材表面に塗布し乾燥させるだけで剥

離フィルムを容易に製造することができる。また、本発明の離型フィルムは、シリコン系発ガス成分を一切含*

*まない非シリコンタイプの離型フィルムであり、離型剤が接着面へ移行することもない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

// B 2 9 C 33/62

B 2 9 C 33/62

33/68

33/68

B 2 9 L 31:34

B 2 9 L 31:34

(72)発明者 赤繁 悦史

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AK01B AK03A AK41B AK42

AK64 AL09A BA02 BA07

EH46A EJ86A GB90 JA06A

JB16B JK07A YY00A

4F202 AH37 CA11 CB01 CB12 CB17

CM45 CM62 CM73 CM74

4J128 AA01 AB00 AC28 AD05 AD06

AD08 EB02 EB04 EB05 EB07

EB09 EB12 EB13 EB15 EB17

EB18 GA01 GA05